



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 06290801 A

(43) Date of publication of application: 18 . 10 . 94

(51) Int. Cl

H01M 8/06

(21) Application number: 05076947

(71) Applicant: MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22) Date of filing: 02 . 04 . 93

(72) Inventor: NANRI MUNEHIKO
DOI KUNIHIRO
TSURU KIYOSHI**(54) FUEL CELL POWER GENERATING DEVICE**

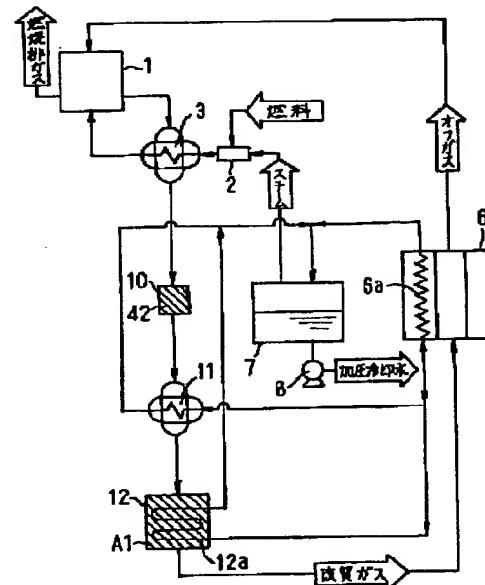
monoxide concentration.

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a fuel cell power generating device, by which a conversion catalyst can be reduced while the size and the cost of the device can be reduced.

CONSTITUTION: A reformed gas in an outlet of a reforming device 1 is cooled down to the predetermined medium temperature by a heat exchanger 3, and then, supplied to a medium temperature conversion catalyst filling device 10. Then, the reformed gas is cooled down to the predetermined low temperature by a cooling means 11 and is supplied to a low temperature conversion catalyst filling device 12. Carbon monoxide in the reformed gas is reduced by a conversion reaction via a medium temperature conversion catalyst A2 in the medium temperature conversion catalyst filling device 10 and a low temperature conversion catalyst A1 in the low temperature conversion catalyst filling device 12. As the medium temperature conversion catalyst A2 has larger activity than the low temperature conversion catalyst A1 excepting the case that carbon monoxide concentration is low, the quantity of the inverting catalyst in the device can be as much as the quantity of the medium temperature conversion catalyst A2 used on upstream side of the reformed gas having larger carbon

COPYRIGHT: (C)1994,JPO



(51)Int.Cl.⁵
H 0 1 M 8/06識別記号 庁内整理番号
R

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-76947

(22)出願日 平成5年(1993)4月2日

(71)出願人 000006013
三菱電機株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 南利 旨彦
神戸市兵庫区和田崎町1丁目1番2号 三菱電機株式会社神戸製作所内

(72)発明者 土居 邦宏
神戸市兵庫区和田崎町1丁目1番2号 三菱電機株式会社神戸製作所内

(72)発明者 都留 潔
神戸市兵庫区和田崎町1丁目1番2号 三菱電機株式会社神戸製作所内

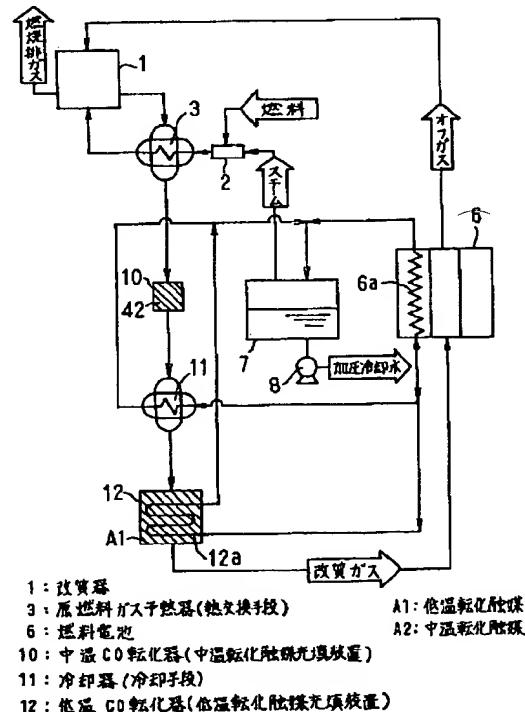
(74)代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54)【発明の名称】 燃料電池発電装置

(57)【要約】

【目的】 この発明は、転化触媒の減少が図れ、装置の小型化と低コスト化を図ることができる燃料電池発電装置を提供することを目的とする。

【構成】 改質器1出口の改質ガスを熱交換器3により所定の中温度まで冷却後、中温転化触媒充填装置10に供給する。つぎにこの改質ガスを冷却手段11によって所定の低温度まで冷却後、低温転化触媒充填装置12に供給する。改質ガス中の一酸化炭素は中温転化触媒充填装置10の中温転化触媒A2および低温転化触媒充填装置12の低温転化触媒A1を介して、転化反応によって減少される。中温転化触媒A2は一酸化炭素が低濃度の場合を除き、低温転化触媒A1よりその活性が大きいため、一酸化炭素濃度の大きい改質ガスの上流側に中温転化触媒A2を使用した分、装置の転化触媒量を減少させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 低温の原燃料ガスと改質器出口の高温の改質ガスとを熱交換させ、この改質ガスの出口温度を所定の中温度まで下げる熱交換手段と、この熱交換手段出口の改質ガス中の一酸化炭素を転化反応によって減少させる中温転化触媒を有する中温転化触媒充填装置と、この中温転化触媒充填装置出口の改質ガスの温度を所定の低温度まで下げる冷却手段と、この冷却手段出口の改質ガス中に残存する一酸化炭素を転化反応によって所定値まで減少させる低温転化触媒を有し、その出口改質ガスが燃料ガスとして燃料電池側に供給される低温転化触媒充填装置とを有することを特徴とする燃料電池発電装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、燃料電池を使用した燃料電池発電装置に関するものである。

【0002】

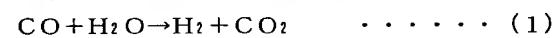
【従来の技術】 図8は例えば「富士時報」V o l. 6 3, N o. 11 (1990) の728(12)頁に示された従来のオンライン用燃料電池発電装置のプロセスフローを示すフロー図である。

【0003】 図において、1は燃料とスチーム(H_2O)とが混合された原燃料ガスを反応させることにより水素リッチな改質ガスを得る改質器、2は燃料ガスとスチームとを混合して原燃料ガスを造るエジェクタ、3は改質器1出口の高温の改質ガスと改質器1に供給される低温の原燃料ガスとの熱交換を行なう熱交換手段としての原燃料ガス予熱器、4はエジェクタ2に供給される低温の燃料と原燃料ガス予熱器3出口の改質ガスとの熱交換を行ない、この改質ガスを所定の低温度(約200°C)まで冷却する改質ガス冷却器、5は改質ガス冷却器4出口の改質ガス中の一酸化炭素(CO)を転化反応によって減少させる低温転化触媒A1を有し、内部に加圧冷却水が流される吸熱用の冷却管5aを有した転化触媒充填装置としてのCO転化器である。この低温転化触媒A1は例えば銅系の転化触媒が用いられ、約175°Cから約250°Cまでの低温度の温度範囲で活性と耐熱性を有している。

【0004】 6はCO転化器5から供給される燃料ガスとしての改質ガスと空気供給装置(図示せず)から供給される空気とを電解質を介して電気化学的に反応させて直流電力を発生させる燃料電池である。この燃料電池6には加圧冷却水が流される吸熱用の冷却管6aが取り付けられている。7はCO転化器5や燃料電池6の冷却管5a, 6aにて発生したスチームを水と分離するとともに、原燃料ガス用スチームをエジェクタ2に供給する水蒸気分離器、8は水蒸気分離器7内の加圧冷却水をCO転化器5および燃料電池6の冷却管5a, 6aに供給する循環ポンプである。

【0005】 つぎにこの燃料電池発電装置の動作について説明する。改質ガス冷却器4を通って加熱された例えは天然ガスから構成される燃料と水蒸気分離器7から供給されるスチームとはエジェクタ2により混合されることにより、原燃料ガスとして原燃料ガス予熱器3に供給される。そして、この原燃料ガスは原燃料ガス予熱器3により加熱された後、改質器1に供給され、この改質器1によって改質ガスに改質される。この改質ガスは、その中に燃料電池6の電極触媒の触媒毒となるCOを多く含むため、CO転化器5に通され、そのCO濃度の低減が図られる。この場合、CO転化器5中の低温転化触媒A1は耐熱温度が低く熱劣化しやすいため、CO転化器5は低温度の上限値(約250°C)内の温度で運転される。

【0006】 このために、改質器1を出た高温の改質ガスは原燃料ガス予熱器3および改質ガス冷却器4中を通過して原燃料ガスおよび燃料と熱交換されて200°Cまで冷却された後、CO転化器5に供給される。そして、CO転化器5内では、改質ガス中のCOとスチーム(H_2O)とが下記のように転化反応(1)を生じて、



水素(H_2)と二酸化炭素(CO_2)に変えられる。この転化反応(1)は発熱反応であり、反応中にCO転化器5内の温度上昇を招くが、低温転化触媒A1の熱劣化防止と転化反応(1)の促進を図るために、転化反応によって発生した熱は冷却管5a中を流れる加圧冷却水側に吸収され、CO転化器5内の改質ガスの温度は250°C以内に抑えられる。

【0007】 そして、CO転化器5によってCO濃度が所定値まで低減された改質ガスは燃料ガスとして燃料電池6の燃料電極側に供給され、同じく空気がこの燃料電池6の空気電極側に供給される。そして、この改質ガスと空気とは電解質を介して電気化学的に反応し、この燃料電池6に直流電力を発生させる。この場合、この電気化学的反応中にも熱が発生するが、この熱は冷却管6a中を流れる加圧冷却水側に吸収され、この燃料電池6は所定温度に保持される。また、燃料電池6から排出された発電済みの改質ガス(オフガス)は改質器1のバーナに供給されて燃焼され、このとき発生した熱が改質器1内の改質反応を促進させる。そして、オフガスの燃焼によって生じた燃焼排ガスは改質器1から外部に放出される。なお、CO転化器5および燃料電池6の冷却管5a, 6aから排出された加圧冷却水は水蒸気分離器7によってその気水が分離される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来の燃料電池発電装置ではそのCO転化器5に低温転化触媒A1を充填して使用しているが、この転化触媒は一般に低温域では活性が小さいため、このCO転化器5には多量の低温転化触媒A1が必要となり、CO転化器5が大型化し、装

置のコストアップの原因となっているという課題があつた。

【0009】この発明は上記のような課題を解消するためになされたもので、改質ガス中の一酸化炭素を転化して減少させるための転化触媒量の減少が図れ、装置の小型化とコストダウンを図ることができる燃料電池発電装置を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】この発明に係る燃料電池発電装置は、低温の原燃料ガスと改質器出口の高温の改質ガスとを熱交換させ、この改質ガスの出口温度を所定の中温度まで下げる熱交換手段と、この熱交換手段出口の改質ガス中の一酸化炭素を転化反応によって減少させる中温転化触媒を有する中温転化触媒充填装置と、この中温転化触媒充填装置出口の改質ガスの温度を所定の低温度まで下げる冷却手段と、この冷却手段出口の改質ガス中に残存する一酸化炭素を転化反応によって所定値まで減少させる低温転化触媒を有し、その出口改質ガスが燃料ガスとして燃料電池側に供給される低温転化触媒充填装置とを有することである。

【0011】

【作用】改質器出口の高温の改質ガスは熱交換手段で低温の原燃料ガスに熱を与えて所定の中温度まで冷却された後、中温転化触媒充填装置に供給される。そして、改質ガスはこの中温転化触媒充填装置内の中温転化触媒を介して、内部の一酸化炭素が転化反応によって減少される。つぎに、この改質ガスは冷却手段によって所定の低温度まで冷却された後、低温転化触媒充填装置に供給される。そして、改質ガスはこの低温転化触媒充填装置内の低温転化触媒を介して、残存する一酸化炭素が転化反応によって所定値まで減少された後、燃料電池側に燃料ガスとして供給される。

【0012】ここで、一般に高温側で使用される中温転化触媒は低温側で使用される低温転化触媒に比べその活性が大きいため、中温転化触媒を使用した分だけ転化触媒の量を減少させることができる。いっぽう、中温転化触媒は、低温転化触媒に比べ、低濃度の一酸化炭素に対してはその活性が小さいため、中温転化触媒のみを使用する場合に比べ、中温転化触媒と低温転化触媒の両方を使用する場合の方が転化触媒の量を減少させることができる。したがって、中温転化触媒充填装置と低温転化触媒充填装置とを設けて中温転化触媒と低温転化触媒とを使用することにより、転化触媒の量を減少させることができる。

【0013】

【実施例】以下にこの発明の実施例を図について説明する。

実施例1. 図1はこの発明の実施例1に係る燃料電池発電装置のプロセスフローを示すフロー図である。なお、図において、図8で示される燃料電池発電装置と同一ま

たは相当部分には同一符号を付してその説明を省略する。

【0014】図において、10は原燃料ガス予熱器3出口の改質ガス中の一酸化炭素(CO)を転化反応によって減少させる中温転化触媒A2を有する中温転化触媒充填装置としての中温CO転化器である。中温転化触媒A2は約250°Cから約350°Cまでの中温度の温度範囲で活性を有するCuO-ZnO系の転化触媒(東洋シーシーアイ(株)製)であり、このために、原燃料ガス予熱器3出口の改質ガスの温度も250~260°Cの中温度に設定される。そして、この中温転化触媒A2はCOが低濃度の場合を除き、一般に低温転化触媒A1より活性が大きいという性質を有している。

【0015】11は中温CO転化器10出口の改質ガスを蒸気分離器内の加圧冷却水によって所定の低温度まで冷却する冷却手段としての冷却器である。この冷却器11への加圧冷却水は水蒸気分離器7から循環ポンプ8を介して供給され、この冷却器11により熱を与えられた加圧冷却水は再び水蒸気分離器7に戻される。12は冷却器11出口の改質ガス中の残存COを転化反応によって減少させる低温転化触媒A1を有し、内部に加圧冷却水が流される吸熱用の冷却管12aを有した低温転化触媒充填装置としての低温CO転化器である。

【0016】つぎにこの実施例1による燃料電池発電装置の動作について説明する。例えば天然ガスから構成される燃料と水蒸気分離器7から供給されるスチームとはエジェクタ2により混合されることにより、原燃料ガスとして原燃料ガス予熱器3に供給される。そして、この原燃料ガスは原燃料ガス予熱器3により加熱された後、30改質器1に供給され、この改質器1によって改質ガスに改質される。改質器1から原燃料ガス予熱器3に供給された改質ガスは原燃料ガス予熱器3で原燃料ガスと熱交換されてその出口温度が250~260°Cとなるよう冷却された後、中温CO転化器10に供給される。そして、この改質ガスは中温CO転化器10内で中温転化触媒A2を介して転化反応(1)によってそのCO濃度が数%の値となるまで低減される。この場合、中温CO転化器10内は断熱反応に近い状態でその温度が上昇し、この中温CO転化器10出口の改質ガスの温度は約350°Cまで加熱される。

【0017】つぎにこの改質ガスは冷却器11に供給されて、この冷却器11内でその熱を加圧冷却水に与えてこれを蒸発させ、約200°Cまで冷却された後、低温CO転化器12に供給される。そしてこの改質ガスは低温CO転化器12内で低温転化触媒A1を介して転化反応(1)によってそのCO濃度が1%以下の値となるまで低減される。この場合、低温CO転化器12内で発生する熱は冷却管12a中を流れる加圧冷却水側に吸収され、低温CO転化器12出口の改質ガスの温度は250°C以内に抑えられる。そして、低温CO転化器12を出

た改質ガスは燃料ガスとして燃料電池6に供給される。また、冷却器11によってその一部が蒸発された加圧冷却水は水蒸気分離器7に戻され、気水が分離される。

【0018】ここで、中温転化触媒A2は低温転化触媒A1に比べ、COが低濃度の場合を除きその活性が大きいため、これをCOの濃度の高い改質ガスの上流側で使用すれば、低温転化触媒A1の場合より転化触媒の使用量を減少させることができる。いっぽう、中温転化触媒A2はCOが低濃度の場合、低温転化触媒A1に比べてその活性が小さいため、CO濃度の低い改質ガスの下流側では中温転化触媒A2より低温転化触媒A1を使用した方が転化触媒量を減少させることができる。したがって、改質ガスの上流側に中温転化触媒A2を有する中温CO転化器10を備え、改質ガスの下流側に低温転化触媒A1を有する低温CO転化器12とを備えるこの実施例の燃料電池発電装置では、低温転化触媒A1のみを有するCO転化器5を備えた従来の燃料電池発電装置に比べ、転化触媒の量を減少させることができ、装置の小型化および低コスト化を達成できる。

【0019】実施例2、図2はこの発明の実施例2に係る燃料電池発電装置のプロセスフローを示すフロー図である。図において、13は中温CO転化器10出口の改質ガスに循環ポンプ8出口側の加圧冷却水を噴霧して、この改質ガスを所定の低温度まで冷却する冷却手段としての冷却水噴霧装置13である。なお、他の構成は上記実施例1の燃料電池発電装置と同一である。

【0020】この実施例2による燃料電池発電装置においても、中温転化触媒A2を備えた中温CO転化器10と低温転化触媒A1を備えた低温CO転化器12とを有しており、上記実施例1の燃料電池発電装置と同一の効果を得ることができるとともに、冷却手段が冷却器11に代えて簡単な構造の冷却水噴霧装置13となっている分、さらなる装置の小型化、低コスト化を図ることができる。

【0021】実施例3、図3はこの発明の実施例3に係る燃料電池発電装置のプロセスフローを示すフロー図である。図において、14は中温転化触媒充填装置と冷却手段と低温転化触媒充填装置とを一体化したCO転化器である。すなわち、このCO転化器14はその上流側に中温転化触媒A2を有した中温転化触媒充填装置としての中温CO転化部14Aを備え、その下流側に低温転化触媒A1と加圧冷却水が流される吸熱用の冷却管14aとを有した低温転化触媒充填装置としての低温CO転化部14Bを備えているとともに、その中間部にセラミックボール14bが充填され、このセラミックボール14b間を流れる改質ガス中に加圧冷却水を噴霧して、加圧冷却水の蒸発潜熱により改質ガスを所定の低温度まで冷却する冷却手段としての冷却水噴霧部14Cを備えている。なお、他の構成は上記実施例1の燃料電池発電装置と同一である。

【0022】したがって、この実施例3による燃料電池発電装置においても、上記実施例1の燃料電池発電装置と同一の効果を得ることができる。この場合、この実施例3の燃料電池発電装置では、中温転化触媒充填装置、低温転化触媒充填装置および冷却手段が一体化されているため、装置全体のさらなる小型化を図ることができる。なお、冷却水噴霧部14C中にセラミックボール14bを有しているため、この冷却水噴霧部14Cは冷却効率のよい冷却手段となる。

【0023】実施例4、図4はこの発明の実施例4に係る燃料電池発電装置のプロセスフローを示すフロー図である。図において、15は中温転化触媒充填装置と冷却手段と低温転化触媒充填装置とを一体化したCO転化器である。すなわち、このCO転化器15はその上流側に中温転化触媒A2を有した中温転化触媒充填装置としての中温CO転化部15Aを備え、その下流側に低温転化触媒A1を有した低温転化触媒充填装置としての低温CO転化部15Bを備えているとともに、その中間部にセラミックボール15bが充填された冷却手段としての冷却部15Cを備えている。そして、低温CO転化部15Bと冷却部15C内には加圧冷却水が流される吸熱用の冷却管15aが連続して設けられており、この加圧水用冷却管15a内を流れる加圧冷却水により、冷却部15C内のセラミックボール15b間を流れる改質ガスが所定の低温度まで冷却されるとともに、低温CO転化部15Bが冷却される。

【0024】したがって、この実施例4による燃料電池発電装置においても、上記実施例1の燃料電池発電装置と同一の効果を得ることができる。この場合、この実施例4の燃料電池発電装置では、中温転化触媒充填装置、低温転化触媒充填装置および冷却手段が一体化されているため、装置全体のさらなる小型化を図ることができる。なお、冷却部15C中にセラミックボール15bを有しているため、この冷却部15Cは冷却効率のよい冷却手段となる。

【0025】実施例5、図5はこの発明の実施例5に係る燃料電池発電装置のプロセスフローを示すフロー図である。この実施例5の燃料電池発電装置では、上記実施例1の燃料電池発電装置の原燃料ガス予熱器3の改質ガス側出口ヘッダと冷却器11の改質ガス側入口ヘッダとを一体化したヘッダ部16内に中温転化触媒A2を備えて、このヘッダ部16を中温転化触媒充填装置とした場合である。なお、他の構成は上記実施例1の燃料電池発電装置と同一である。

【0026】したがって、この実施例5による燃料電池発電装置においても、上記実施例1の燃料電池発電装置と同一の効果を得ることができる。この場合、原燃料ガス予熱器3と中温転化触媒充填装置と冷却器11とが一体化できるため装置のさらなる小型化を図ることができる。

【0027】実施例6、図6はこの発明の実施例6に係る燃料電池発電装置のプロセスフローを示すフロー図である。この実施例6の燃料電池発電装置では、上記実施例1の燃料電池発電装置の原燃料ガス予熱器3の改質ガス側出口ヘッダ17に中温転化触媒A2を備えて、この出口ヘッダ17を中温転化触媒充填装置とした場合である。なお、他の構成は上記実施例1の燃料電池発電装置と同一である。

【0028】したがって、この実施例6による燃料電池発電装置においても、上記実施例1の燃料電池発電装置と同一の効果を得ることができる。この場合、原燃料ガス予熱器3の出口ヘッダ17を中温転化触媒充填装置として利用しているため装置のさらなる小型化を図ることができる。

【0029】実施例7、図7はこの発明の実施例7に係る燃料電池発電装置のプロセスフローを示すフロー図である。この実施例7の燃料電池発電装置では、上記実施例1の燃料電池発電装置の冷却器11の改質ガス側入口ヘッダ18に中温転化触媒A2を備えて、この入口ヘッダ18を中温転化触媒充填装置としたもので、上記実施例1と同一の効果を得ることができるとともに、冷却器11の入口ヘッダ18を中温転化触媒充填装置として利用しているため、装置の小型化を図ることができる。

【0030】

【発明の効果】以上の説明から明らかなようにこの発明によれば、低温の原燃料ガスと改質器出口の高温の改質ガスとを熱交換させ、この改質ガスの出口温度を所定の中温度まで下げる熱交換手段と、この熱交換手段出口の改質ガス中の一酸化炭素を転化反応によって減少させる中温転化触媒を有する中温転化触媒充填装置と、この中温転化触媒充填装置出口の改質ガスの温度を所定の低温度まで下げる冷却手段と、この冷却手段出口の改質ガス中に残存する一酸化炭素を転化反応によって所定値まで減少させる低温転化触媒を有し、その出口改質ガスが燃料ガスとして燃料電池に供給される低温転化触媒充填装置とを有するので、一酸化炭素の高濃度側に活性のよい中温転化触媒を使用した分、転化触媒の減少が図れ、装

置の小型化と低コスト化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例1に係る燃料電池発電装置のプロセスフローを示すフロー図である。

【図2】この発明の実施例2に係る燃料電池発電装置のプロセスフローを示すフロー図である。

【図3】この発明の実施例3に係る燃料電池発電装置のプロセスフローを示すフロー図である。

【図4】この発明の実施例4に係る燃料電池発電装置のプロセスフローを示すフロー図である。

【図5】この発明の実施例5に係る燃料電池発電装置のプロセスフローを示すフロー図である。

【図6】この発明の実施例6に係る燃料電池発電装置のプロセスフローを示すフロー図である。

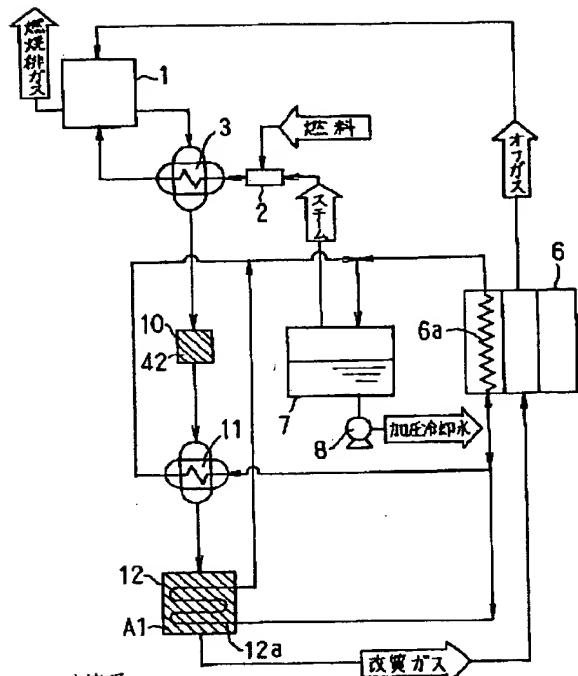
【図7】この発明の実施例7に係る燃料電池発電装置のプロセスフローを示すフロー図である。

【図8】従来の燃料電池発電装置のプロセスフローを示すフロー図である。

【符号の説明】

20	1 改質器
	3 原燃料ガス予熱器（熱交換手段）
	6 燃料電池
	10 中温CO転化器（中温転化触媒充填装置）
	11 冷却器（冷却手段）
	12 低温CO転化器（低温転化触媒充填装置）
	13 冷却水噴霧装置（冷却手段）
	14 A 中温CO転化部（中温転化触媒充填装置）
	14 B 低温CO転化部（低温転化触媒充填装置）
	14 C 冷却水噴霧部（冷却手段）
30	15 A 中温CO転化部（中温転化触媒充填装置）
	15 B 低温CO転化部（低温転化触媒充填装置）
	15 C 冷却部（冷却手段）
	16 ヘッダ部（中温転化触媒充填装置）
	17 出口ヘッダ（中温転化触媒充填装置）
	18 入口ヘッダ（中温転化触媒充填装置）
	A1 低温転化触媒
	A2 中温転化触媒

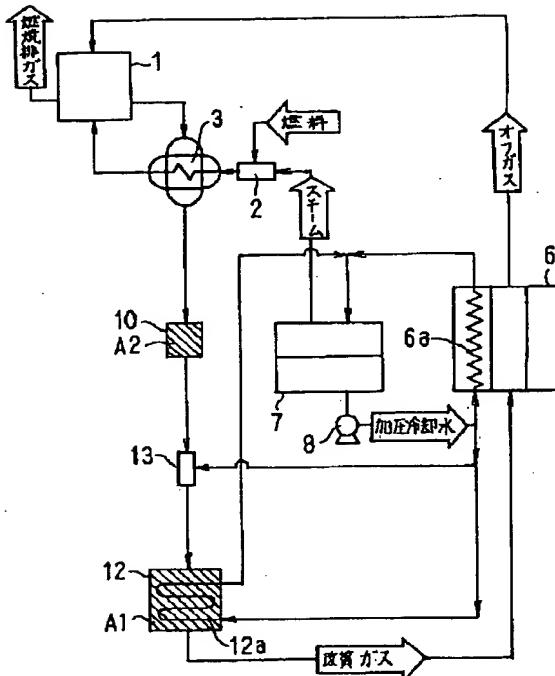
【図1】



1: 改質器
 3: 原燃料ガス予熱器(熱交換手段)
 6: 燃料電池
 10: 中温CO転化器(中温転化触媒充填装置)
 11: 冷却器(冷却手段)
 12: 低温CO転化器(低温転化触媒充填装置)

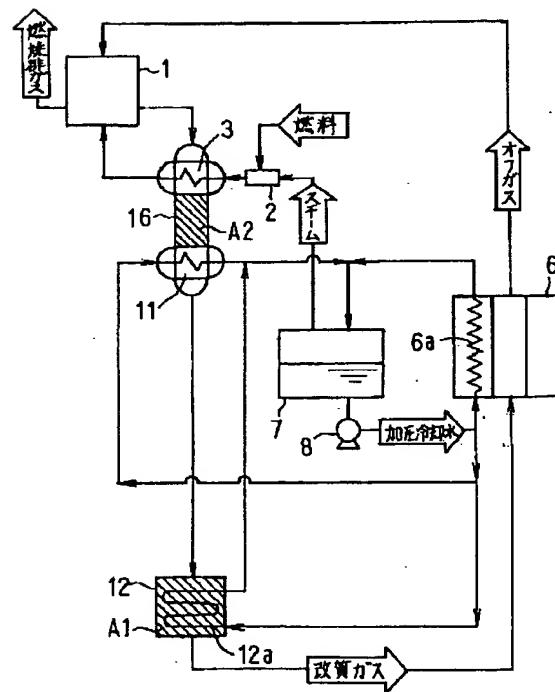
A1: 低温転化触媒
 A2: 中温転化触媒

【図2】



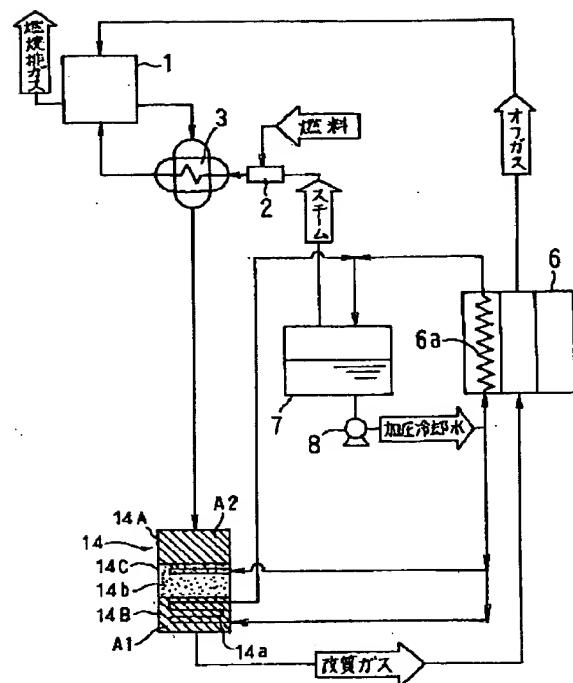
13: 冷却水噴霧装置(冷却手段)

【図5】



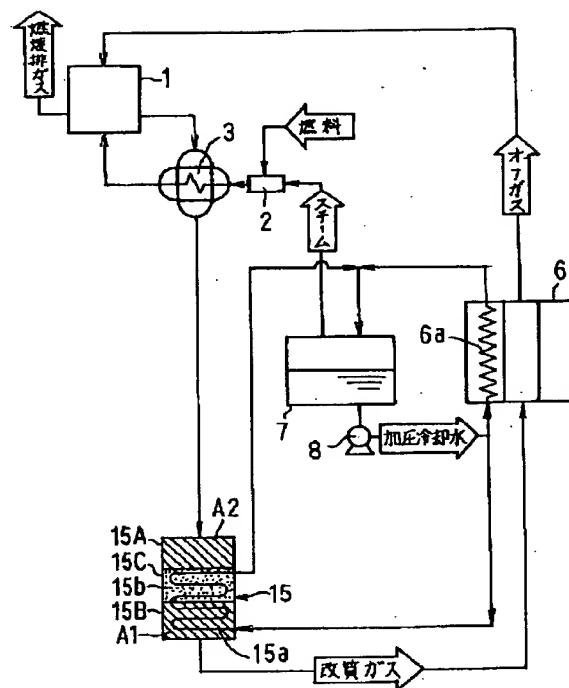
16: ヘッダ部(中温転化触媒充填装置)

【図3】



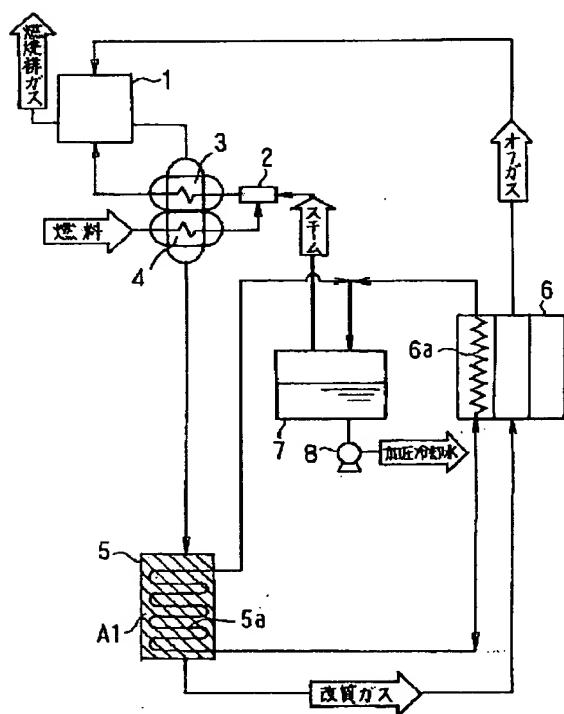
14A: 中温CO転化部(中温転化触媒充填装置)
 14B: 低温CO転化部(低温転化触媒充填装置)
 14C: 冷却水噴霧部(冷却手段)

【図4】

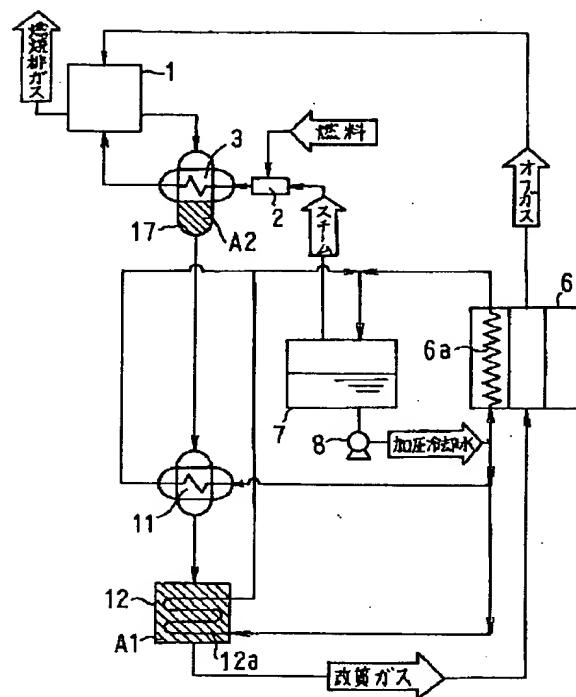


15A: 中温CO転化部(中温転化触媒充填装置)
 15B: 低温CO転化部(低温転化触媒充填装置)
 15C: 冷却部(冷却手段)

【図8】

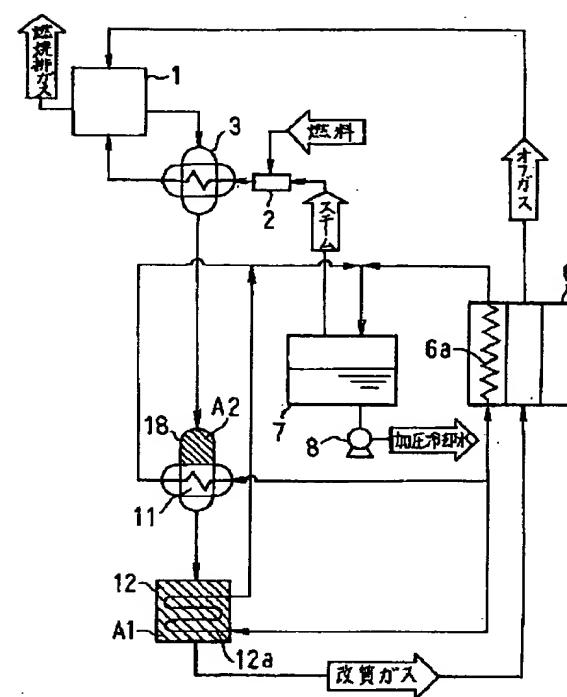


【図6】



17: 出口ヘッダ(中温転化触媒充填装置)

【図7】



18: 入口ヘッダ(中温転化触媒充填装置)